

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-131503

(43)Date of publication of application : 12.05.2000

(51)Int.Cl.

G02B 1/11

(21)Application number : 10-300836 (71)Applicant : NIKON CORP

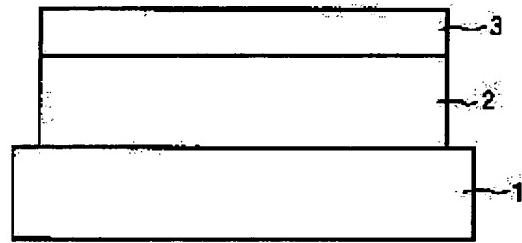
(22)Date of filing : 22.10.1998 (72)Inventor : SUZUKI TETSUO

(54) OPTICAL MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical member which has an optical thin film formed, which has moisture resistance, which can maintain good optical characteristics in a UV region of <200 nm wavelength for a long time.

SOLUTION: This optical member consists of a substrate 1 and an optical thin film for UV region comprised of a high refractive index layer and a low refractive index layer on the substrate. The difference of refractive index between the high refractive index layer and low refractive index layer is ≥ 0.27 , and either of the materials has a large solubility in water. At least the material of the outermost layer is modified to have a small solubility in water and a high density.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]While being the characteristic characterized by comprising the following that are an optical member, refractive index difference of said high refractive index layer or said low refractive index layer is 0.27 or more, and one of materials has big solubility to water, An optical member characterized by material of the outermost layer having small solubility to water, and carrying out refining of the density with high density at least.

A substrate.

An optical thin film for ultraviolet regions which consists of a high refractive index layer formed on said substrate, and a low refractive index layer.

[Claim 2]Material of a high refractive index layer Fluoridation neodymium (NdF₃), a fluoridation lanthanum (LaF₃), Fluoridation gadolinium (GdF₃), a fluoridation dysprosium (DyF₃), an aluminum oxide (aluminum₂O₃), lead fluoride (PbF₂), and oxidation hafnium (HfO₂) -- and, They are one or more ingredients chosen from a group of these mixtures or a compound, Material of said low refractive index layer Aluminum fluoride (AlF₃), the Cryo light (Na₃AlF₆), Magnesium flux (MgF₂), specific fluoride (NaF), lithium fluoride (LiF), The optical member according to claim 1 being one or more ingredients chosen from a group of calcium fluoride (CaF), barium fluoride (BaF₂), strontium fluoride (SrF₃), silicon oxide (SiO₂), Thiola Ito (Na₅aluminum₃F₁₄) and these mixtures, or a compound.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to the optical member in which the usable optical thin film was formed in the ultraviolet region (200 nm or less).

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, since the degree of location of a semiconductor device is increased, the demand of high-resolving-power-izing of the reduced-projection-exposure device for semiconductor manufacture (stepper) is increasing. As one method of raising the resolution of the photo lithography by this stepper, the short wavelength formation of light source wavelength is mentioned.

[0003]These days, utilization of the stepper who could oscillate the light of the short wavelength region from the mercury lamp, and used high power laser as the light source has started. Here, a KrF excimer laser ($\lambda=248\text{ nm}$), an ArF excimer laser ($\lambda=193\text{ nm}$), etc. are among the excimer lasers which are light sources. In the optical system of the stepper who used laser as the light source, in order to reduce a light volume loss, a flare ghost, etc. by surface reflection of optical elements, such as a lens, it is necessary to form an antireflection film and the mirror (reflective increase film) for optical-path bending.

[0004]When the large film substance of absorption and the low film substance of laser-proof nature constitute an optical thin film (an antireflection film and a mirror) to light with a wavelength of 200 nm or less, it becomes easy to cause substrates face change, film destruction, etc. by a light volume loss and absorption generation of heat by absorption here. For this reason, as a film substance used for the optical thin film formed in optical elements, such as a lens, what has low absorption and laser-proof [quantity] nature is desirable.

[0005]Although the film substances which can be used on the wavelength of 200 nm or less are a fluoride mainly like magnesium fluoride (MgF_2), and some oxides (aluminum oxide (Al_2O_3) silicon dioxide (SiO_2)), An optical property becomes good from a viewpoint

of designing an optical thin film, so that the refractive index difference of a high refractive index substance and planar-flexion chip box substance both is large. By the high refraction substance, it turns out especially with the fluoridation lantern (LaF_3) and the planar-flexion chip box substance that use of aluminum fluoride (AlF_3), the Cryo light (Na_3AlF_6), etc. is effective.

[0006]When forming this optical thin film, the vacuum deposition method etc. which are physical methods for film deposition as a simple method, and form membranes in a vacuum atmosphere have been used.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, the most had a columnar structure and the optical thin film formed by the conventional vacuum deposition method was low-density. This is the cause which diffuses the moisture etc. which adhered on the surface of the multilayer film inside, even if it uses an advantageous thin film material for the outermost surface of a multilayer film to an operating environment, the corrosion in an inside will advance, and devitrification of a thin film, etc. occur.

[0008]If the influence is remarkable, a dissolution deposit of the crystal by surface adsorption, internal diffusion, etc. of moisture occurs and it irradiates with ultraviolet rays in such a situation especially when the optical thin film material with big solubility to water which is mentioned later is used, The reaction in the layer the surface and near the surface will be promoted, and an oxide with a big crystal grain diameter, etc. will arise. As an optical thin film material which has big solubility to water, aluminum fluoride (AlF_3), the Cryo light (Na_3AlF_6), etc. are mentioned, and the above-mentioned aluminum fluoride has the solubility (25 ***) of about 0.5 g to 100 g of water.

[0009]When such a thin film material is used, it is possible to lessen moisture for the environment to be used using dry nitrogen etc., but it is not easy to attain the environment of the moisture 0 thoroughly. Therefore, as for an optical thin film material, it is preferred that it is solubility smaller than about 0.01 g to 100 g of water. However, from the relation of a refractive index, even if it has big solubility (solubility to water: 0.01g or more) to water in this way, it is used in order to satisfy the optical characteristic. The example is shown below. To drawing 6, by the optical thickness 0.25 lambda, to water by an insoluble fluoridation lantern (high refractive index layer $n= 1.69$) and the optical thickness 0.25 lambda. The spectral characteristic figure of multilayer film mirrors (the 1st example) with a center wavelength of 193.4 nm which consists of refractory magnesium flux (low refractive index layer $n= 1.42$) to water is shown. The spectral characteristic figure of multilayer film mirrors (the 2nd example) with a center wavelength of 193.4 nm which serves as a fluoridation lantern (high refractive index layer $n= 1.69$) of the optical thickness 0.25 lambda from meltable aluminum fluoride (low refractive index layer $n= 1.39$) to water by the optical thickness 0.25 lambda is shown in drawing 7. In 193.4 nm, reflectance may be 98% and a direction when the material which has big solubility from drawing 6 to water in 193.4 nm so

that it may understand from reflectance being not less than 99% is used may have a spectral reflectance higher than drawing 6.

[0010] However, if it continues using the mirror which consists of this fluoridation lantern (high refractive index layer) and aluminum fluoride (low refractive index layer) under the environment having contained humidity, For example, becoming reflectance characteristics as shown in drawing 8 is expected, and that such a mirror is used into a stepper's optical system leads to decline in exposure efficiency. Then, this invention is made in view of such a conventional problem, and is a thing.

the purpose -- and it is providing the optical member in which the optical thin film which can maintain a good optical property in an ultraviolet region of 200 nm or less for a long period of time was formed.

[0011]

[Means for Solving the Problem] An optical thin film for ultraviolet regions in which this invention becomes in the first place from "board, and a high refractive index layer formed on said substrate and a low refractive index layer, While being an optical member which ****, refractive index difference of said high refractive index layer or said low refractive index layer being 0.27 or more and one of materials being the characteristics of having big solubility to water, At least, material of the outermost layer has small solubility to water, and an optical member (claim 1), wherein refining of the density is carried out with high density" is provided. Material of "high refractive index layer this invention to the second Fluoridation neodymium (NdF₃), A fluoridation lantern (LaF₃), fluoridation gadolinium (GdF₃), a fluoridation dysprosium (DyF₃), an aluminum oxide (aluminum₂O₃), lead fluoride (PbF₂), and oxidation hafnium (HfO₂) -- and, They are one or more ingredients chosen from a group of these mixtures or a compound, Material of said low refractive index layer Aluminum fluoride (AlF₃), the Cryo light (Na₃AlF₆), Magnesium flux (MgF₂), specific fluoride (NaF), lithium fluoride (LiF), Calcium fluoride (CaF), barium fluoride (BaF₂), strontium fluoride (SrF₃), The optical member (claim 2) according to claim 1 being one or more ingredients chosen from a group of silicon oxide (SiO₂), Thiola Ito (Na₅aluminum₃F₁₄) and these mixtures, or a compound" is provided.

[0012]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the optical member of an embodiment of the invention is explained, referring to drawings. The optical member of an embodiment is composition which consists of the reforming layer 3 formed on the substrate 1, the non-refining multilayer film 2 formed on this board 1, and this non-refining multilayer film 2. The non-refining multilayer film 2 consists of a high refractive index layer and a low refractive index layer, and one of materials has big solubility to water (only henceforth an existing deliquescent material).

[0013] The reforming layer 3 is the high refractive index layer or low refractive index layer by which refining was carried out with high density, and this material has small solubility to

water (henceforth the material which does not only have deliquescence). As for the refractive index difference of a high refractive index layer and a low refractive index layer, it is preferred that it is 0.27 or more. It is because there will be no meaning which dares to use an existing deliquescent material from a viewpoint of an optical property if 0.27 or more refractive index differences cannot be found.

[0014]Hereafter, the manufacturing method of the optical member of the embodiment of this invention is explained. Drawing 2 is a mimetic diagram of the vacuum evaporator for ion beam assist method used with the manufacturing method of the optical member of the embodiment concerning this invention. In the vacuum chamber 21 of the vacuum evaporator shown in drawing 2, the deposition source (resistance heating boat) 22 and the substrate 1 to which the deposition material 23 is paid are held, and it has the substrate holder 26 in which rotation and revolution are possible, the ion source 29 in which the gas introducing pipe 28 was formed, and the exhaust port 27.

[0015]Although Ar ion is mainly used as ion irradiated from this ion gun, it does not this[in particular]-limit, in addition Xe, F₂, etc. are used. In order to make a film loss small as

much as possible, as irradiation energy of an ion beam, about 1microA/cm² - 7microA/cm² are preferred. First, after cleaning ultrasonically by preparing the quartz glass substrate 1, it sets to the substrate holder 26 provided in the vacuum chamber 21, evacuation is carried out to 5x10⁻⁶ - 5x10⁻⁷ torr, and the substrate 1 is heated to about 200-400 **.

[0016]Carried out heating evaporation of the deposition material 23 placed by the deposition source 22, it was made to disperse towards the substrate 1, and the non-refining multilayer film 2 was formed on the substrate 1. Next, carry out heating evaporation of the deposition material 23 without the deliquescence placed by the deposition source 22, and make it disperse towards the substrate 1, and. The ion beam pulled out in xenon fluoride (XeF₂, XeF₄) from the ion source 29 into which gas was introduced is turned to the substrate 1, it irradiates with it, and the reforming layer 3 is formed on the substrate 1.

[0017]Here, although XeF₂, XeF₄, and XeF₆ are mentioned as xenon fluoride, since reactivity is very high, since even silica glass reacts as follows, XeF₆ cannot be used, for example.

It is preferred independence or to mix and to use SiO₂+2XeF₆=2XeOF₄+SiF₄ therefore XeF₂, and XeF₄.

[0018]If the reforming layer 3 which consists of material without deliquescence is further shown in the outermost layer at least, invasion of moisture can be prevented (play a role of a protective film), and an existing deliquescent material can be prevented from dissolving. The reforming layer 3 may be a multilayer film which consists of a high refractive index layer without deliquescence, and a low refractive index layer, and can play a role of in this case more sufficient protective film.

[0019]The total pressure in a membrane formation process has the preferred range of 1×10^{-6} Torr - 3×10^{-5} Torr. As explained above, in the optical thin film system by the fluoride thin film formed by the manufacturing method of the embodiment, it becomes possible to lose appearance change of devitrification by an operating environment, etc.

[0020]As a material of the low refractive index layer which has a reforming layer used, They are one or more ingredients chosen from the group of magnesium flux (MgF_2), lithium fluoride (LiF), calcium fluoride (CaF), barium fluoride (BaF_2), strontium fluoride (SrF_3), silicon oxide (SiO_2) and these mixtures, or a compound. As a material of a high refractive index layer used for a reforming layer, Fluoridation neodymium (NdF_3), a fluoridation lantern (LaF_3), fluoridation gadolinium (GdF_3), They are one or more ingredients chosen from the group of a fluoridation dysprosium (DyF_3), an aluminum oxide (aluminum $2O_3$), lead fluoride (PbF_2), oxidation hafnium (HfO_2) and these mixtures, or a compound.

[0021]As a material of a low refractive index layer used for a non-reforming layer, materials are one or more ingredients chosen from the group of aluminum fluoride (AlF_3), the Cryo light (Na_3AlF_6), Thiola Ito ($Na_5Aluminum_3F_{14}$), specific fluorides (NaF) and these mixtures, or a compound. As a material of a high refractive index layer used for a non-reforming layer, Fluoridation neodymium (NdF_3), a fluoridation lantern (LaF_3), fluoridation gadolinium (GdF_3), They are one or more ingredients chosen from the group of a fluoridation dysprosium (DyF_3), an aluminum oxide (aluminum $2O_3$), lead fluoride (PbF_2), oxidation hafnium (HfO_2) and these mixtures, or a compound.

[0022]As a substrate, when an optical member is an optical lens, It is usable also in the material which penetrates the laser beam of optical crystal materials, such as various glass, such as silica glass, fluorite, and magnesium flux, and when an optical member is a mirror, ceramics, silicon, silicon carbide, and tungsten other than the above-mentioned material are used from a viewpoint of a coefficient of thermal expansion and thermal conductivity.

[0023]

[Example]Next, the example of this invention is described using drawing 3. Drawing 3 is an outline sectional view of the half mirror for 0 degree of Example 1. Lanthanum fluoride of optical thickness $\lambda / 4$ which this half mirror set the quartz glass substrate 19 and the center wavelength to $\lambda = 193 nm$, and was formed on this board 10 (it LaF_3 and) The high refractive index layer 11 which consists of $n = 1.69$, and optical thickness $\lambda / 4$ aluminum fluoride (it AlF_3 and) It is the half mirror which comprised a mutual layer of seven layers of the low refractive index layer 12 which consists of $n = 1.39$, and the high refractive index layer which consists of lanthanum fluoride (LaF_3) of the outermost superficial layer is a layer which carried out refining with high density.

[0024]Next, the production procedures of a half mirror are explained using drawing 2. First, after cleaning ultrasonically by preparing the quartz glass substrate 10, it set to the substrate holder provided in the vacuum chamber 21, and the substrate 10 was heated to

about 300 **. At this time, evacuation of the inside of the vacuum chamber 21 was carried out to 1×10^{-6} Torr.

[0025]Evaporated the deposition material 23 which consists of lanthanum fluoride (LaF_3) put on the deposition source (resistance heating boat) 22, it was made to disperse towards the substrate 10, and the high refractive index layer 11 which consists of lanthanum fluoride (LaF_3) of optical thickness lambda / 4 was formed. The low refractive index layer 12 which consists of an aluminum fluoride (AlF_3) film of optical thickness lambda / 4 was formed similarly.

[0026]After repeating these processes 3 times, counting from the substrate side and forming even the 6th layer, It formed having turned to the substrate 10 the ion beam of energy 4 microA/cm^2 pulled out from the ion gun 29 in the high refractive index layer which consists of lanthanum fluoride (LaF_3) of the 7th layer equivalent to the outermost superficial layer when forming optical thickness abbreviation lambda / 4, and irradiating with it. The spectral characteristic figure in theta= 0 degree of incidence angles of the half mirror manufactured in Example 1 is shown in drawing 4.

[0027]In order to compare with the half mirror manufactured in Example 1, the half mirror with same lamination which formed membranes without using ion beam assist method, when forming the high refractive index layer which consists of lanthanum fluoride (LaF_3) of the outermost superficial layer was formed (comparative example 1). The spectral characteristic in theta= 0 degree of incidence angles of the half mirror manufactured by the comparative example 1 is the same as drawing 4.

[0028]The cycle test which shows below the half mirror manufactured by Example 1 and the comparative example 1 was done, and the appearance change and the transmittance change of this half mirror before and behind an examination were investigated. Install the above-mentioned half mirror in a thermo hygostat, and the inside of a thermo hygostat over 2 hours from (1) room temperature First, the temperature of 80 **, After setting it as the atmosphere of 60% or less of humidity, maintain the state for 5 hours, (2) Continue, and over 2 hours from the state The temperature of 50 **, After setting up ***** of not less than 90% of humidity, the state was maintained for 5 hours, and it applied to the (3) last time from the state, and was set as atmosphere also -20 **, the back maintained the state as it was for 5 hours, and it waited for the inside of a homiothermal highly humid machine to become a room temperature automatically after that [(4)].

[0029]As a result, although the half mirror manufactured in Example 1 is before and after an examination and there was no change in appearance in any way, appearance bloomed cloudy white and the examination back had devitrified the half mirror manufactured by the comparative example 1. The spectral transmission characteristic after the cycle test of the half mirror manufactured by Example 1 and the comparative example 1 is shown in drawing 5. 31 is a spectral transmission characteristic after the cycle test of the half mirror

manufactured in Example 1.

32 is the light transmittance characteristic after the cycle test of the half mirror manufactured by the comparative example 1.

[0030]When drawing 4 and 5 are compared, it turns out that the half mirror manufactured in Example 1 does not almost have change of the spectral characteristic before and behind a cycle test, the half mirror manufactured by the comparative example 1 changes a lot before and after a cycle test, and the spectral characteristic is getting worse.

[0031]

[Effect of the Invention]In an ultraviolet region of 200 nm or less, the optical member concerning this invention can maintain a good optical property for a long period of time, without being restrained by the operating environment as explained above.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is the outline sectional view of an optical member in which the usable optical thin film was formed in the ultraviolet region concerning this invention.

[Drawing 2]It is a mimetic diagram of the vacuum evaporator for ion beam assist method used with the manufacturing method of the optical member concerning this invention.

[Drawing 3]It is an outline sectional view of the half mirror for 0-degree incidence of Example 1.

[Drawing 4]It is a spectral transmission characteristic figure of the half mirror for 0-degree incidence of Example 1.

[Drawing 5]It is a spectral characteristic figure after the cycle test of the half mirror for 0-degree incidence of Example 1 and a comparative example.

[Drawing 6]It is a spectral characteristic figure in 0-degree incidence of the mirror for ultraviolet area laser of the 1st conventional example.

[Drawing 7]It is a spectral characteristic figure in 0-degree incidence of the mirror for ultraviolet area laser of the 2nd conventional example.

[Drawing 8]It is a spectral characteristic figure in the 0-degree incidence after the use in the atmosphere which contained humidity for the mirror for ultraviolet area laser of the 2nd conventional example.

[Description of Notations]

1 ... Optical substrate

2 ... Non-refining multilayer film

3 ... Reforming layer

10 ... Quartz glass substrate

11 ... High refractive index layer (LaF_3)

12 ... Low refractive index layer (MgF_2)

21 ... Vacuum chamber

22 ... Deposition source (resistance heating vessel (nickel boat))

- 23 ... Deposition material
- 26 ... Substrate holder
- 27 ... Exhaust port
- 28 ... Gas introducing pipe
- 29 ... Ion source

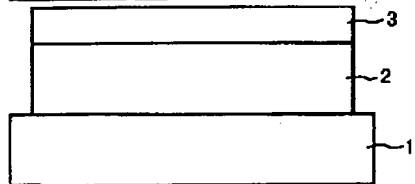
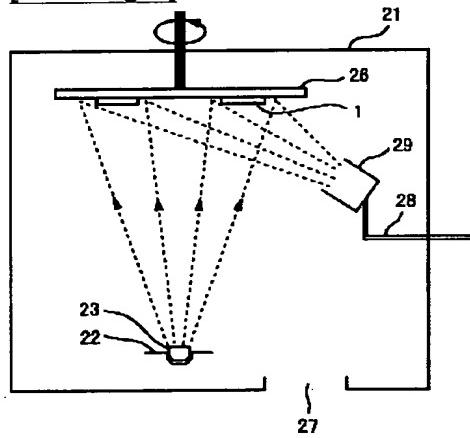
[Translation done.]

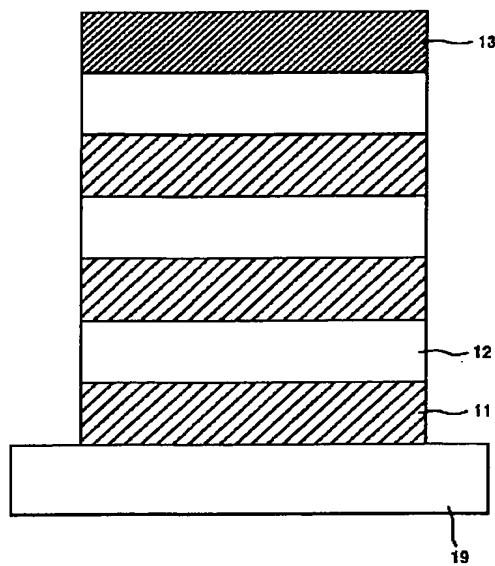
*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

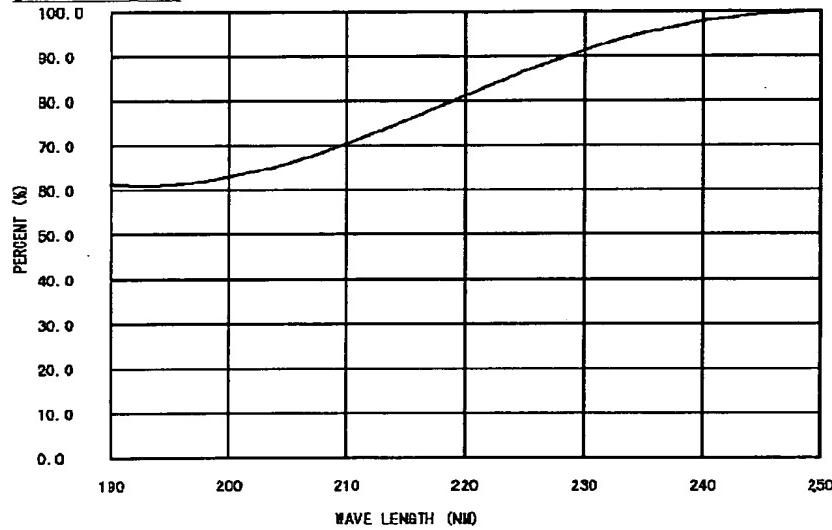
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

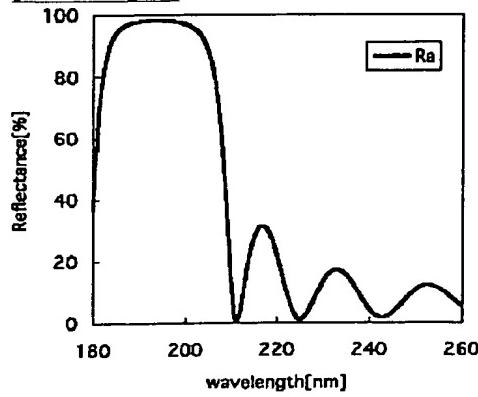
[Drawing 1]**[Drawing 2]****[Drawing 3]**



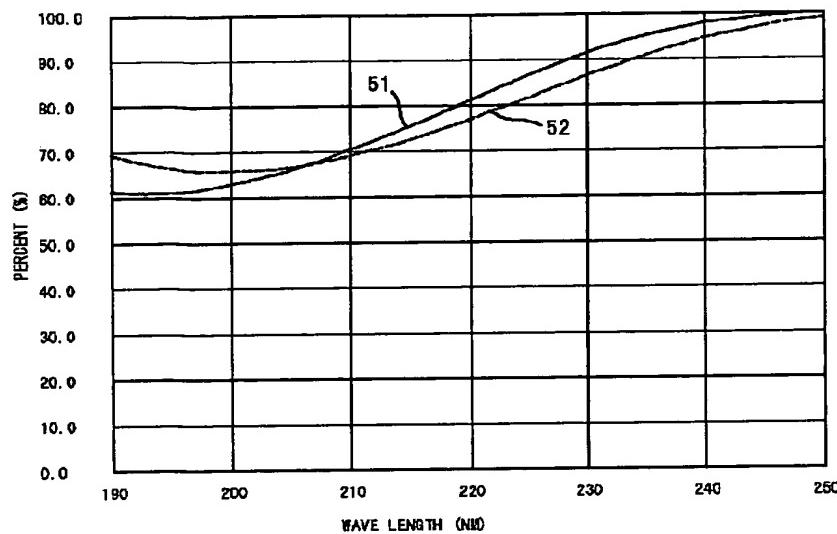
[Drawing 4]



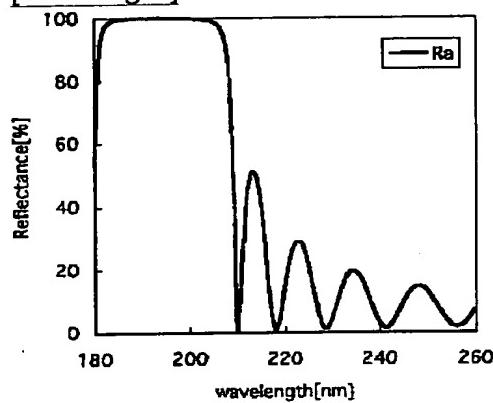
[Drawing 6]



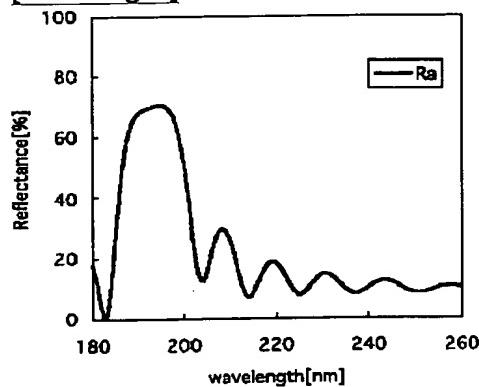
[Drawing 5]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-131503
(P2000-131503A)

(43)公開日 平成12年5月12日 (2000.5.12)

(51)Int.Cl.⁷
G 0 2 B 1/11

識別記号

F I
G 0 2 B 1/10

テマコート[®](参考)
A 2 K 0 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10-300836

(22)出願日 平成10年10月22日 (1998.10.22)

(71)出願人 000004112

株式会社ニコン

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号

(72)発明者 鈴木 哲男

東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 株式会社ニコン内

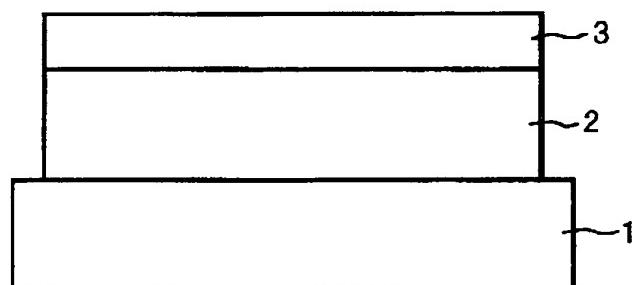
Fターム(参考) 2K009 AA02 BB04 CC03 CC06 EE00

(54)【発明の名称】 光学部材

(57)【要約】

【課題】 耐湿性を有し、かつ200nm以下の紫外線領域において良好な光学特性を長期間維持することが可能な光学薄膜が形成された光学部材を提供する。

【解決手段】 基板と、前記基板上に形成された高屈折率層と低屈折率層とからなる紫外線領域用光学薄膜と、を有する光学部材であって、前記高屈折率層又は前記低屈折率層の屈折率差が0.27以上であり、いずれかの材料が水に対して大きな溶解度を有する特性であるとともに、少なくとも最表層の材料は水に対する溶解度が小さく、密度が高密度に改質されていることを特徴とする光学部材。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基板と、

前記基板上に形成された高屈折率層と低屈折率層とからなる紫外線領域用光学薄膜と、を有する光学部材であって、
前記高屈折率層又は前記低屈折率層の屈折率差が0.27以上であり、いずれかの材料が水に対して大きな溶解度を有する特性であるとともに、少なくとも最表層の材料は水に対する溶解度が小さく、密度が高密度に改質されていることを特徴とする光学部材。

【請求項2】高屈折率層の材料が弗化ネオジム (NdF₃)、弗化ランタン (LaF₃)、弗化ガドリニウム (GdF₃)、弗化ディスプロシウム (DyF₃)、酸化アルミニウム (Al₂O₃)、弗化鉛 (PbF₂)、酸化ハフニウム (HfO₂) 及び、これらの混合物または化合物の群より選ばれた1つ以上の成分であり、前記低屈折率層の材料が弗化アルミニウム (AlF₃)、クリオライト (Na₃AlF₆)、弗化マグネシウム (MgF₂)、弗化ナトリウム (NaF)、弗化リチウム (LiF)、弗化カルシウム (CaF)、弗化バリウム (BaF₂)、弗化ストロンチウム (SrF₃)、酸化シリコン (SiO₂)、チオライト (Na₅Al₃F₁₄) 及びこれらの混合物又は化合物の群より選ばれた1つ以上の成分であることを特徴とする請求項1記載の光学部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線領域 (200 nm以下)で使用可能な光学薄膜が形成された光学部材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体素子の集積度を増すために、半導体製造用縮小投影露光装置（ステッパー）の高解像力化の要求が高まっている。このステッパーによるフォトリソグラフィーの解像度を上げる1つの方法として、光源波長の短波長化が挙げられる。

【0003】最近では、水銀ランプより短波長域の光を発振でき、かつ高出力なレーザーを光源としたステッパーの実用化が始まっている。ここで、光源であるエキシマレーザーには、KrFエキシマレーザー ($\lambda = 248$ nm) やArFエキシマレーザー ($\lambda = 193$ nm) などがある。レーザーを光源としたステッパーの光学系において、レンズなどの光学素子の表面反射による光量損失やフレア・ゴーストなどを低減するために、反射防止膜や光路折り曲げのためのミラー（反射増加膜）を形成する必要がある。

【0004】ここで、波長200 nm以下の光に対して吸収の大きい膜物質や、耐レーザー性の低い膜物質によって光学薄膜（反射防止膜やミラー）を構成した場合、吸収による光量損失、吸収発熱による基板面変化や膜破壊などを起こしやすくなる。このため、レンズなどの光学素子に形成する光学薄膜に使用する膜物質としては、

低吸収・高耐レーザー性を有しているものが望ましい。

【0005】200 nm以下の波長にて使用できる膜物質は、主にフッ化マグネシウム (MgF₂)のような弗素化合物や、一部の酸化物（酸化アルミニウム (Al₂O₃)、二酸化珪素 (SiO₂)）であるが、光学薄膜を設計する観点からは、高屈折率物質と低屈折物質両者の屈折率差が大きいほど光学特性が良好となる。特に高屈折率物質では弗化ランタン (LaF₃)、低屈折物質では弗化アルミニウム (AlF₃)、クリオライト (Na₃AlF₆) 等の使用が有効であることがわかっている。

【0006】また、この光学薄膜を形成する際、簡便な方法として物理的成膜方法であって真空雰囲気中で成膜する真空蒸着法などが用いられてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の真空蒸着法により形成された光学薄膜は、そのほとんどが柱状構造を有し、密度が低いものであった。これは、多層膜の表面に付着した水分等を内部に拡散する原因になっており、たとえ多層膜の最表面に使用環境に対して有利な薄膜材料を用いても内部での浸食が進行し、薄膜の失透等が発生する。

【0008】特に、後述するような水に対する溶解度の大きな光学薄膜材料を用いた場合はその影響が顕著であり、水分の表面吸着及び内部拡散等による結晶の溶解析出が発生し、このような状況で紫外線を照射すると、表面及び表面付近の層での反応が促進され結晶粒径の大きな酸化物等が生じてしまう。水に対して大きな溶解度を有する光学薄膜材料としては、弗化アルミニウム (AlF₃)、クリオライト (Na₃AlF₆) 等が挙げられ、上記弗化アルミニウムは100gの水に対して約0.5gの溶解度 (25°C) を持っている。

【0009】このような薄膜材料を用いた場合は、使用する環境を乾燥窒素などを用いて水分を少なくすることは可能であるが、完全に水分0の環境を達成するのは容易ではない。従って、光学薄膜材料は、100 gの水に対して約0.01 gより小さい溶解度であることが好ましい。しかし、このように水に対して大きな溶解度（水に対する溶解度：0.01 g以上）を有するものであっても、屈折率の関係から、光学的特性を満足させるために使用せざるを得ない事もある。以下にその例を示す。図6に、光学的膜厚0.25λで、水に対して不溶な弗化ランタン（高屈折率層n=1.69）と、光学的膜厚0.25λで、水に対して難溶な弗化マグネシウム（低屈折率層n=1.42）とからなる中心波長193.4 nmの多層膜ミラー（第1の例）の分光特性図を示す。また、図7に、光学的膜厚0.25λの弗化ランタン（高屈折率層n=1.69）と、光学的膜厚0.25λで、水に対して可溶な弗化アルミニウム（低屈折率層n=1.39）とからなる中心波長193.4 nmの多層膜ミラー（第2の例）の分光特性図を示す。図6より、

193. 4 nmにおいて、反射率が98%であり、図6より、193. 4 nmにおいて、反射率が99%以上であることから分かるように、水に対して大きな溶解度を有する材料を用いた時の方が分光反射率が高い場合がある。

【0010】しかし、この弗化ランタン（高屈折率層）と弗化アルミニウム（低屈折率層）からなるミラーを湿気を含んだ環境下で使用し続けると、例えば図8に示す様な反射率特性になることが予想され、このようなミラーがステッパーの光学系中に用いられることは露光効率の低下につながる。そこで、本発明は、従来のこのような問題点に鑑みてなされたものであり、耐湿性を有し、かつ200 nm以下の紫外線領域において良好な光学特性を長期間維持することが可能な光学薄膜が形成された光学部材を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は第一に「基板と、前記基板上に形成された高屈折率層と低屈折率層とからなる紫外線領域用光学薄膜と、を有する光学部材であって、前記高屈折率層又は前記低屈折率層の屈折率差が0.27以上であり、いずれかの材料が水に対して大きな溶解度を有する特性であるとともに、少なくとも最表層の材料は水に対する溶解度が小さく、密度が高密度に改質されていることを特徴とする光学部材（請求項1）」を提供する。また、本発明は第二に「高屈折率層の材料が弗化ネオジム（NdF₃）、弗化ランタン（LaF₃）、弗化ガドリニウム（GdF₃）、弗化ディスプロシウム（DyF₃）、酸化アルミニウム（Al₂O₃）、弗化鉛（PbF₂）、酸化ハフニウム（HfO₂）及び、これらの混合物または化合物の群より選ばれた1つ以上の成分であり、前記低屈折率層の材料が弗化アルミニウム（AlF₃）、クリオライト（Na₃AlF₆）、弗化マグネシウム（MgF₂）、弗化ナトリウム（NaF）、弗化リチウム（LiF）、弗化カルシウム（CaF₂）、弗化バリウム（BaF₂）、弗化ストロンチウム（SrF₃）、酸化シリコン（SiO₂）、チオライト（Na₅Al₁₃F₁₄）及びこれらの混合物又は化合物の群より選ばれた1つ以上の成分であることを特徴とする請求項1記載の光学部材（請求項2）」を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態の光学部材を図面を参照しながら説明する。実施形態の光学部材は、基板1と、該基板1上に形成された非改質多層膜2と、該非改質多層膜2上に形成された改質層3とからなる構成である。非改質多層膜2は高屈折率層と低屈折率層とからなり、いずれかの材料は水に対して大きな溶解度を有する（以下、単に潮解性のある材料という）。

【0013】改質層3は高密度に改質された高屈折率層又は低屈折率層であり、この材料は水に対して小さな溶解度を有する（以下、単に潮解性のない材料という）。高屈折率層と低屈折率層との屈折率差は0.27以上で

あることが好ましい。0.27以上の屈折率差がなければ、光学特性の観点から、あえて潮解性のある材料を使用する意義がないからである。

【0014】以下、本発明の実施形態の光学部材の製造方法を説明する。図2は、本発明にかかる実施形態の光学部材の製造方法で使用するイオンビームアシスト法用の真空蒸着装置の模式図である。図2に示す真空蒸着装置の真空チャンバー21内には、蒸着材料23を入れる蒸着源（抵抗加熱ポート）22、基板1を保持し、自転及び公転可能な基板ホルダー26と、ガス導入管28が設けられたイオン源29と、排気口27とが備えられている。

【0015】このイオン銃から照射されるイオンとして、主にArイオンが用いられるが、特にこれ限定することではなく、その他にもXeやF₂なども利用される。膜損失を極力小さくするために、イオンビームの照射エネルギーとしては、約1 μA/cm²～7 μA/cm²が好ましい。まず、石英ガラス基板1を用意し、超音波洗浄を行った後、真空チャンバー21内に設けられた基板ホルダー26にセットし、5×10⁻⁶～5×10⁻⁷ torrまで真空排気し、基板1を約200～400℃まで加熱する。

【0016】蒸着源22に置かれた蒸着材料23を加熱蒸発させ、基板1に向けて飛散させ、基板1上に非改質多層膜2を形成した。次に、蒸着源22に置かれた潮解性のない蒸着材料23を加熱蒸発させ、基板1に向けて飛散させると共に、フッ化キセノン（XeF₂、XeF₄）をガスを導入したイオン源29から引き出されたイオンビームを基板1に向けて照射し、基板1上に改質層3を形成する。

【0017】ここで、フッ化キセノンとしては、XeF₂、XeF₄、XeF₆が挙げられるが、このうちXeF₆は極めて反応性が高いため、例えば、石英ガラスさえも以下のように反応してしまうため、使用することができない。

$SiO_2 + 2XeF_6 = 2XeOF_4 + SiF_4$
従って、XeF₂、XeF₄を単独、又は混合して用いることが好ましい。

【0018】なお、潮解性のない材料からなる改質層3は最表層に少なくとも一層あれば水分の侵入を防止すること（保護膜としての役割を果たすこと）ができる、潮解性のある材料が溶解するのを防止することができる。改質層3は、潮解性のない高屈折率層及び低屈折率層からなる多層膜であってもよく、この場合はより十分な保護膜としての役割を果たすことができる。

【0019】成膜過程における全圧力は、1×10⁻⁶Torr～3×10⁻⁵Torrの範囲が好ましい。以上説明したように、実施形態の製造方法によって成膜されたフッ化物薄膜による光学薄膜系では、使用環境による失透等の外観的变化をなくすことが可能となる。

【0020】改質層を用いられる低屈折率層の材料としては、弗化マグネシウム (MgF_2)、弗化リチウム (LiF)、弗化カルシウム (CaF)、弗化バリウム (BaF_2)、弗化ストロンチウム (SrF_3)、酸化シリコン (SiO_2) 及びこれらの混合物又は化合物の群より選ばれた1つ以上の成分である。改質層に用いられる高屈折率層の材料としては、弗化ネオジム (NdF_3)、弗化ランタン (LaF_3)、弗化ガドリニウム (GdF_3)、弗化ディスプロシウム (DyF_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、弗化鉛 (PbF_2)、酸化ハフニウム (HfO_2) 及びこれらの混合物または化合物の群より選ばれた1つ以上の成分である。

【0021】非改質層に用いられる低屈折率層の材料としては、材料が弗化アルミニウム (AlF_3)、クリオライト (Na_3AlF_6)、チオライト ($Na_5Al_3F_{14}$)、弗化ナトリウム (NaF) 及びこれらの混合物又は化合物の群より選ばれた1つ以上の成分である。非改質層に用いられる高屈折率層の材料としては、弗化ネオジム (NdF_3)、弗化ランタン (LaF_3)、弗化ガドリニウム (GdF_3)、弗化ディスプロシウム (DyF_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、弗化鉛 (PbF_2)、酸化ハフニウム (HfO_2) 及びこれらの混合物または化合物の群より選ばれた1つ以上の成分である。

【0022】基板としては、光学部材が光学レンズの場合は、石英ガラス等の各種ガラス、萤石、弗化マグネシウム等の光学結晶材料のレーザー光を透過する材料も使用可能であり、光学部材がミラーの場合は、上記材料の他に熱膨張率、熱伝導度の観点からセラミックス、シリコン、炭化珪素、タンゲステンが使用される。

【0023】

【実施例】次に、本発明の実施例について図3を用いて説明する。図3は、実施例1の 0° 用ハーフミラーの概略断面図である。このハーフミラーは、石英ガラス基板19と、中心波長を $\lambda = 193 nm$ として該基板10上に形成された光学的膜厚 $\lambda/4$ のフッ化ランタン ($LaF_3, n = 1.69$) からなる高屈折率層11、および光学的膜厚 $\lambda/4$ フッ化アルミニウム ($AlF_3, n = 1.39$) からなる低屈折率層12の7層の交互層とから構成されたハーフミラーであって、最表面層のフッ化ランタン (LaF_3) からなる高屈折率層は、高密度に改質させた層である。

【0024】次に、ハーフミラーの作製手順を図2を用いて説明する。まず、石英ガラス基板10を用意し、超音波洗浄を行ったのち、真空チャンバー21内に設けられた基板ホルダにセットし、基板10を約 $300^\circ C$ まで加熱した。このとき、真空チャンバー21内は、 $1 \times 10^{-6} Torr$ まで真空排気した。

【0025】蒸着源（抵抗加熱ポート）22に載せたフッ化ランタン (LaF_3) からなる蒸着材料23を蒸発させ、基板10に向けて飛散させ、光学的膜厚 $\lambda/4$ のフッ化ランタン (LaF_3) からなる高屈折率層11を形

成した。また、同様にして、光学的膜厚 $\lambda/4$ のフッ化アルミニウム (AlF_3) 膜からなる低屈折率層12を形成した。

【0026】これらの工程を3回繰り返し、基板側から数えて第6層までを形成した後、最表面層に相当する第7層目のフッ化ランタン (LaF_3) からなる高屈折率層を光学的膜厚約 $\lambda/4$ を形成する際、イオン銃29から引き出されたエネルギー $4 \mu A/cm^2$ のイオンビームを基板10に向けて照射しながら形成した。実施例1で製作したハーフミラーの入射角 $\theta = 0^\circ$ における分光特性図を図4に示す。

【0027】実施例1で製作したハーフミラーと比較するために、最表面層のフッ化ランタン (LaF_3) からなる高屈折率層を形成する際にイオンビームアシスト法を使用しないで成膜した、層構成が同様なハーフミラーを形成した（比較例1）。比較例1で製作したハーフミラーの入射角 $\theta = 0^\circ$ における分光特性は図4と同じである。

【0028】実施例1及び比較例1で製作したハーフミラーを以下に示すサイクル試験を行い、試験前後におけるかかるハーフミラーの外観変化及び透過率変化を調べた。まず、上記ハーフミラーを恒温恒湿器に設置し、恒温恒湿器内を（1）室温から2時間かけて温度 $80^\circ C$ 、湿度60%以下の雰囲気に設定した後、5時間その状態を保ち、（2）続いてその状態から2時間かけて温度 $50^\circ C$ 、湿度90%以上の雰囲気に設定した後、5時間その状態を保ち、（3）最後に、その状態から時間かけて $-20^\circ C$ も雰囲気に設定し後、5時間そのまま状態を保ち、（4）その後は、自然に恒温高湿器内が室温になるのを待った。

【0029】その結果、実施例1で製作したハーフミラーは、試験前後で外観に何等変化がなかったが、比較例1で製作したハーフミラーは、試験後が外観が白く曇って失透していた。また、実施例1及び比較例1で製作したハーフミラーのサイクル試験後の分光透過率特性を図5に示す。31は、実施例1で製作したハーフミラーのサイクル試験後の分光透過率特性であり、32は、比較例1で製作したハーフミラーのサイクル試験後の光透過率特性である。

【0030】図4、5を比較すると、実施例1で製作したハーフミラーはサイクル試験前後で分光特性の変化は殆どなく、比較例1で製作したハーフミラーはサイクル試験前後で大きく変化し、分光特性が悪くなっていることがわかる。

【0031】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明にかかる光学部材は、使用環境に制約されることなく、 $200 nm$ 以下の紫外線領域において良好な光学特性を長期間維持することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる紫外領域で使用可能な光学薄膜が形成された光学部材の概略断面図である。

【図2】本発明にかかる光学部材の製造方法で使用するイオンビームアシスト法用の真空蒸着装置の模式図である。

【図3】実施例1の0°入射用ハーフミラーの概略断面図である。

【図4】実施例1の0°入射用ハーフミラーの分光透過率特性図である。

【図5】実施例1及び比較例の0°入射用ハーフミラーのサイクル試験後の分光特性図である。

【図6】従来の第1の例の紫外域レーザー用ミラーの0°入射における分光特性図である。

【図7】従来の第2の例の紫外域レーザー用ミラーの0°入射における分光特性図である。

【図8】従来の第2の例の紫外域レーザー用ミラーを湿*

*気を含んだ雰囲気における使用後の0°入射における分光特性図である。

【符号の説明】

1 … 光学基板

2 … 非改質多層膜

3 … 改質層

10 … 石英ガラス基板

11 … 高屈折率層 (LaF_3)

12 … 低屈折率層 (MgF_2)

10 … 真空チャンバー

22 … 蒸着源 (抵抗加熱容器 (ニッケルボート))

23 … 蒸着材料

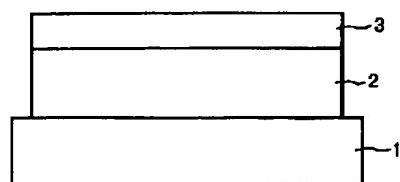
26 … 基板ホルダー

27 … 排気口

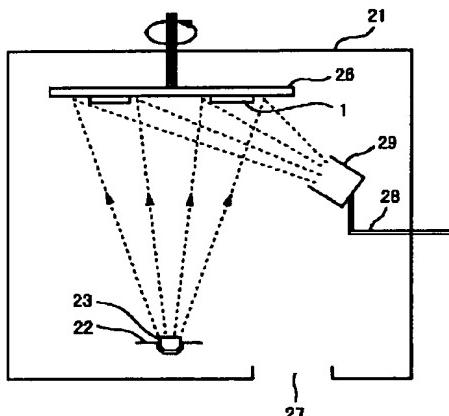
28 … ガス導入管

29 … イオン源

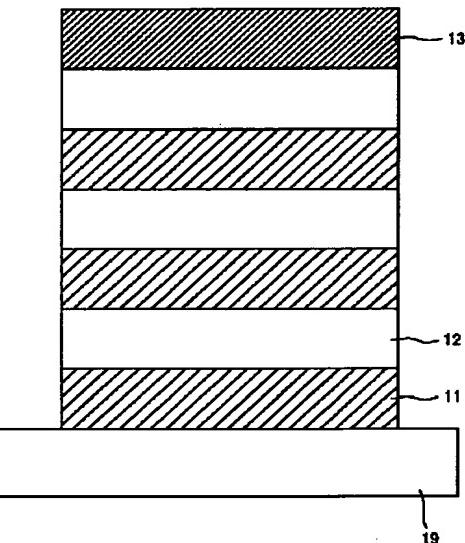
【図1】



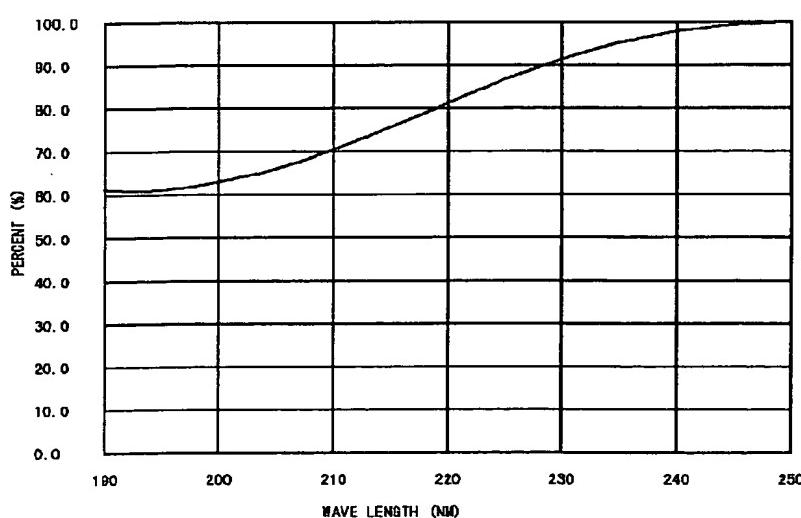
【図2】



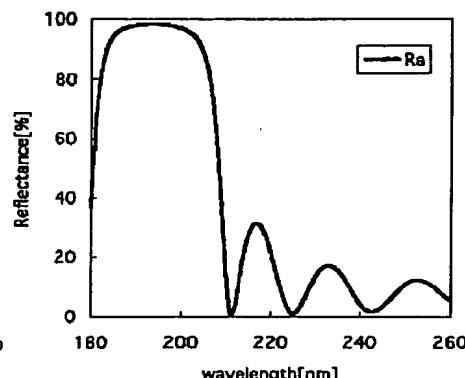
【図3】



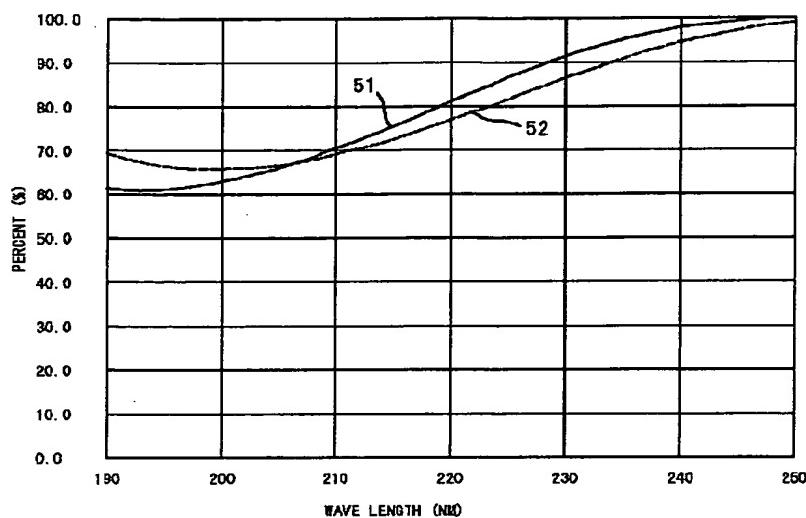
【図4】



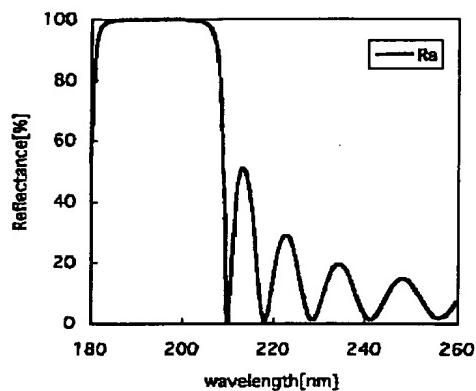
【図6】



【図5】



【図7】



【図8】

